Foodstuff casing made of cellulose hydrate having a coating acting as a long-term fungicide

Patent number:

DE3240847

Publication date:

1984-05-10

Inventor:

WINTER HERMANN (DE); HAMMER KLAUS-DIETER

DR (DE)

Applicant:

HOECHST AG (DE)

Classification:

- international:

B65D37/00; A22C13/00; A23L1/31; C09D3/58;

C08J7/04; C08L1/06; B32B23/08

- european:

A22C13/00D

Application number: DE19823240847 19821105 Priority number(s): DE19823240847 19821105

Abstract of DE3240847

A tubular foodstuff casing made of cellulose hydrate is described, which, to improve its resistance to mould organisms is coated with a coating compound acting as a long-term fungicide, the coating compound being the reaction product of the reaction of a cationic polymer based on polyamine, polyamide and epichlorohydrin with an alkali metal salt, alkaline earth metal salt or ammonium salt of an organic acid selected from the group comprising propionic acid, sorbic acid, ascorbic acid, benzoic acid, para-hydroxybenzoic acid, para-chlorobenzoic acid, para-methoxybenzoic acid.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)



DEUTSCHES PATENTAMT ② Aktenzeichen:

P 32 40 847.1 5. 11. 82

Anmeldetag:Offenlegungstag:

10. 5. 84

A 22 C 13/00 A 23 L 1/31 C 09 D 3/58 C 08 J 7/04 C 08 L 1/06 B 32 B 23/08

DE 32 40 847 A

① Anmelder:

Hoechst AG, 6230 Frankfurt, DE

② Erfinder:

Hammer, Klaus-Dieter, Dr., 6500 Mainz, DE; Winter, Hermann, 6200 Wiesbaden, DE

(A) Nahrungsmittelhülle aus Cellulosehydrat mit einer als Langzeitfungicid wirkenden Beschichtung

Es wird eine schlauchförmige Nahrungsmittelhülle aus İllulosehydrat beschrieben, welche zur Verbesserung ihrer Resistenz gegen Schimmelkeime mit einer als Langzeitfungicid wirkenden Beschichtungsmasse beschichtet ist, wobei die Beschichtungsmasse das Reaktionsprodukt ist aus der Reaktion eines kationischen Polymeren auf Basis von Polyamin, Polyamid und Epichlorhydrin mit einem Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalz einer organischen Säure aus der Gruppe Propionsäure, Sorbinsäure, Ascorbinsäure, Benzoesäure, Parachlorbenzoesäure, Paramethoxybenzoesäure.

Rest Available Copy

ORIGINAL INSPECTED 03. 84 408 019/153

82/K 056

- 12 -

3. November 1982 WLJ-DC.Hp.-gv

PATENTANSPRÜCHE

- 1. Schlauchförmige Nahrungsmittelhülle aus Cellulosehydrat, welche zur Verbesserung ihrer Resistenz gegen Schimmelkeime mit einer als Langzeitfungicid wirkenden Beschichtungsmasse beschichtet ist, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtungsmasse das Reaktionsprodukt ist aus der Reaktion eines kationischen Polymeren auf Basis von Polyamin, Polyamid und Epichlorhydrin mit einem Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalz einer organischen Säure aus der Gruppe Propionsäure, Sorbinsäure, Ascorbinsäure, Benzoesäure, Parahydroxybenzoesäure, Parachlorsäure, Paramethoxybenzoesäure, bevorzugt Sorbinsäure.
- Hülle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daf) die Beschichtungsmasse auf der Außenseite der Hülle in einer Menge von 70 bis 300 mg/m² Hüllenmaterial aufgebracht ist, bevorzugt von 80 bis 200 mg/m².
- Hülle nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion des kationischen Polymeren mit dem Salz der organischen Säure bei Raumtemperatur und in wäßrigem Medium stattfindet, welches einen pH-Wert von 1 bis 6, bevorzugt 1,5 bis 4, aufweist.
- Hülle nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeich net, daß sie zur Herabsetzung ihrer Wasserdurchlässigkeit

- 🌬 -

zusätzlich eine Innenbeschichtung mit einem elastischen Polymeren, bevorzugt Polyvinylidenchlorid, aufweist.

- 5. Hülle nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das kationische Polymere und das Salz der organischen Säure im Gewichtsverhältnis 1,5 : 1 bis 40 : 1, vorzugsweise 3 : 1 bis 15 : 1, in der Beschichtungsmasse vorhanden sind.
- 6. Verfahren zur Herstellung einer Hülle nach einem der Ansprüche 1 bis 5, bei welchem die Hülle im koagulierten oder regenerierten, aber noch nicht getrockneten, Gelzustand mit einer Beschichtungsflüssigkeit behandelt und anschließend getrocknet wird, wobei das Harz aushärtet und in den wasserunlöslichen Zustand übergeht, dadurch gekennzeichnet, daß in der Beschichtungsflüssigkeit ein Komplex aus vorkondensiertem, kationischem Polymeren auf Basis von Polyamin, Polyamid und Epichlorhydrin mit
- Anionen einer organischen Säure aus der Gruppe Propion20 säure, Sorbinsäure, Ascorbinsäure, Benzoesäure, Parahydroxybenzoesäure, Parachlorbenzoesäure, Paramethoxybenzoesäure, bevorzugt Sorbinsäure, in wäßriger Lösung
 vorliegt, dessen Konzentration zwischen 0,8 und 5 Gew.-%,
 insbesondere zwischen 1 und 3 Gew.-%, bezogen auf das
- 25 Gesamtgewicht der Lösung, gehalten wird.

4

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT KALLE Niederlassung der Hoechst AG

82/K 056

3. November 1982 WLJ-DC.Ho.-gv

NAHRUNGSMITTELHÜLLE AUS CELLULOSEHYDRAT MIT EINER ALS LANGZEITFUNGICID WIRKENDEN BESCHICHTUNG

Die Erfindung bezieht sich auf eine schlauchförmige Nahrungsmittelhülle aus Cellulosehydrat, insbesondere Wursthülle, die zur Verbesserung ihrer Resistenz gegen Schimmelkeime eine als Langzeitfungicid wirkende Beschichtung trägt.

- Cellulosematerialien, insbesondere Materialien aus regenerierter Cellulose, haben in den vergangenen Jahren einen sehr großen Anklang als Verpackungsmaterial für Nahrungsmittel gefunden und werden in größtem Umfang für die Herstellung von verarbeiteten Fleischprodukten, z.B. Wurstprodukten, verwendet. Sie ersetzen dabei weitgehend die aus natürlichen Materialien oder tierischen Produkten hergestellten Hüllen.
- Für die Verarbeitung verschiedener Arten von Fleischprodukten ist allerdings meist die Verwendung verschiedener Typen von Nahrungsmittelhüllen erforderlich. Es ist üblich, schlauchförmige Hüllen, die als Faserstoffhüllen bezeichnet werden, für die Herstellung von Wurstprodukten zu verwenden. Faserstoffhüllen bestehen aus einer zu einem Schlauch geformten und mit regenerierter Cellulose imprägnierten Faserstoffbahn.
- Die meisten Arten von Wurstprodukten haben das gemeinsame 30 Merkmal, daß das Gemisch aus gemahlenem Fleisch, Gewürz und anderen Zutaten, aus dem die Wurst besteht, im allge-

- 2 -

meinen als Emulsion bezeichnet, in die Hülle gefüllt und dann in der Hülle gelagert wird.

- So werden beispielsweise Leberwurst und andere feuchte Wursttypen durch Kochen in der Hülle haltbar gemacht und erfordern daher Hüllen, die den Durchtritt von Feuchtigkeit, sowohl nach innen als auch nach außen, weitgehend unterbinden.
- Andere Hüllen sollen wiederum durch gute Wasserdampfdurchlässigkeit ein Austrocknen der Wurstmassen begünstigen, welches bei Trockenwursttypen, wie Hartwurst, Dauerwurst, Salami etc., wegen besserer Haltbarkeit erwünscht ist.

Beiden Hüllentypen ist aber gemeinsam, daß sie aufgrund ihres Feuchtigkeitsgehaltes bei längerer Lagerung beginnen, einen Schimmelüberzug auf ihrer Oberfläche auszubilden. Um diesen äußerst unerwünschten Schimmelüberzug zu verhindern, gibt es generell zwei Methoden, nämlich entweder es werden fungicide Mittel zugesetzt, welche die Keime sofort abtöten, oder es werden Mittel verwendet, welche die zum Schimmelwachstum notwendige Feuchtigkeit binden können.

Beide Methoden sind in zahlreichen Druckschriften beschrieben worden, wovon stellvertretend zwei genannt seien. Die DE-A-27 21 427 beschreibt Mischungen aus Glycerin und Propylenglycol, welche durch Ihre wasserbindenden Eigenschaften einen Schimmelbelag auf Wursthäuten

Best Available Copy

15

25

- 8 -

weitgehend verhindern. Diese Beschichtungen sind aber teuer, weil viel Glycerin benötigt wird, und ausserdem ist Propylenglycol in den angegebenen Mengen nicht in allen Ländern in Verbindung mit Lebensmitteln zugelassen.

5

Die US-A 2,979,410 beschreibt die Verwendung verschiedener Antibiotika und Antimycotika bei der Verbesserung der Resistenz von Wursthüllen gegen den Befall von Schimmel und Bakterien. Beispiele für die beschriebenen Verbindungen sin Tetracycline, Penicilline, Polymycine oder Sorbinsäure und verschiedene Sorbate, Ascorbinsäure und deren Derivate, Propionate sowie Succinate.

So wirksam diese Substanzen bei Verwendung für Trockenwürste auch sein mögen, haben sie doch alle den Nachteil,
daß sie für Würste, welche bei ihrer Herstellung in der
Hülle gekocht werden, unbrauchbar sind, da sie sich bei
dem Kochvorgang entweder zersetzen oder aber im Wasser
ablösen und bei der anschließenden Lagerung den Befall
der Hüllenoberflächen mit Schimmelkeimen nicht mehr
verhindern können.

Eine schlauchförmige Wursthülle aus Cellulose, welche gegen Schimmelbefall resistent ist, beschreibt die US-A 3,617,312. Diese Hülle wird zwar für trockene Würste verwendet, wird aber vor Befüllung mit Wurstmasse mit heißem Wasser vorbefeuchtet und verliert dabei ihre Schimmelresistenz nicht. Bewirkt wird dies durch ein polyfunktionales, wasserlösliches Polymeres, welches durch ein Vernetzungsmittel bei gleichzeitiger Anwe-

b

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 4 -

senheit eines Antimycotikums vernetzt wird. Als Polymere werden genannt Gelatine, Gummi arabicum und Ei-Albumin, als Vernetzungsmittel dafür dienen Diisocyanate, Dialdehyde, Aldehyde und Polyepoxide. Die antimycotischen Wirkstoffe werden in diese Polymeren bei der Vernetzung eingelagert, lösen sich aber bei längerem Kochen, wie dies bei der Herstellung von Kochwürsten nötig ist, aus der Hülle wieder heraus.

10 Es stellt sich somit die Aufgabe, eine Nahrungsmittelhülle, bevorzugt eine schlauchförmige, als künstliche Wursthaut zu verwendende Cellulosehydrathülle, zu entwickeln, die einen fungiciden Wirkstoff so fest gebunden trägt, daß auch nach dem Kochvorgang, wie er bei der

Herstellung von Wurstwaren üblich ist, noch eine ausreichend antimycotische Wirkung vorhanden ist, um den Befall der Wurstwaren durch Schimmelkeime wirksam zu unterbinden, die zudem einfach herzustellen sowie toxikologisch unbedenklich ist.

20

Gelöst wird diese Aufgabe durch eine Nahrungsmittelhülle, wie sie in Anspruch 1 angegeben ist, deren besonders bevorzugte Ausführungsformen den Ansprüchen 2 bis 5 zu entnehmen sind und deren Herstellungsverfahren aus dem

25 Anspruch 6 hervorgeht.

Die Anforderungen, die an die erfindungsgemäße Nahrungsmittelhülle zu stellen sind, sind ungewöhnlich hoch. Es ist bisher nicht gelungen, gut wirksame fungizide Substanzen so an die Oberfläche von Cellulosehydrathüllen zu

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 8 -

binden, daß sie den Kochvorgang während der Wurstherstellung überstehen und nachher noch in Mengen freigesetzt werden, die zum Abtöten der Schimmelkeime ausreichend sind.

5

Gemäß der vorliegenden Erfindung werden diese Anforderungen erfüllt, wenn eine schlauchförmige Nahrungsmittelhülle aus Cellulosehydrat mit Beschichtungsmassen beschichtet wird, die aus der Reaktion eines polymeren kationischen Harzes auf Basis von Polyamin, Polyamid und Epichlorhydrin mit dem Salz einer organischen Säure, bevorzugt mit Kalium-, Natrium- oder Ammoniumsalzen der im Anspruch 1 genannten Säuren, hervorgehen. Die Reaktion findet in wäßriger Lösung oder Dispersion statt, bevorzugt in saurer wäßriger Lösung mit einem pH-Wert zwischen 1 und 6, insbesondere zwischen 1,5 und 4.

Es wurde festgestellt, daß bei Zugabe des Salzes der organischen Säure zu der sauren Harz-Vorkondensatlösung mit

dem angegebenen pH-Wert nicht die in Wasser schwerlösliche organische Säure ausfällt, sondern daß sich nur
eine leichte Trübung ausbildet, die aber nach Umrühren
sofort wieder verschwindet.

Wird nun das Harz auf der Hüllenoberfläche durch geeignete Mittel auskondensiert, so läßt sich mit heißem Wasser
nicht die organische Säure, sondern nur das Chlorid des
vorher mit dem Säureanion verbundenen Kations entfernen.
Geeignete Mittel sind in diesem Zusammenhang Verdunstenlassen des Wassers an der Luft bei Raumtemperatur, Verdampfen bei reduziertem Druck, Trockenschrank und ähnliche

- 8 -

Unter den beschriebenen Kondensationsbedingungen findet ein Zusammenschluß von Harz-Kationen (quartäre Ammonium-kationen) mit den Säureanionen statt, woraus ein Reaktionsprodukt resultiert mit einer sehr niedrigen Dissoziationskonstante in Wasser, welches nur sehr schwer hydrolysierbar ist.

Das kationische Harz wird nach bekanntem Verfahren (US-A 2,926,154) aus vier Komponenten vorkondensiert, einem Diamin, einem Polyamin, einer Dicarbonsäure und Epichlorhydrin. Beispielsweise kann das Harz zusammengesetzt sein aus Ethylendiamin, Diethylentriamin, Adipinsäure und Epichlorhydrin. Die Konzentration der Harzlösung liegt zwischen 8 und 25 Gew.-% Harz, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung, insbesondere zwischen 10 und 20 Gew.-%. Der pH-Wert der Lösung liegt zwischen 1 und 6, vorzugsweise zwischen 1,5 und 4.

In diese Lösung werden 0,2 bis 6 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Harz-lösung, an Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalz einer organischen Säure aus der Gruppe Propionsäure, Sorbinsäure, Ascorbinsäure, Benzoesäure, Parahydroxybenzoesäure, Parachlorbenzoesäure, Paramethoxybenzoesäure, bevorzugt von Sorbinsäure, zugegeben. Das Salz liegt in wäßriger Lösung in einer Konzentration zwischen 5 und 20 Gew.-% vor, bevorzugt zwischen 7 und 15 Gew.-%. Die Reaktion tritt bei Raumtemperatur sofort ein und läuft wegen der niedrigen Dissoziationskonstante des Harz-Säureanion-Komplexes quantitativ in Richtung des Komplexes ab.

20

25

- 7 -

Der Komplex wird nach Beendigung der Reaktion, nicht isoliert, sondern die Reaktionslösung wird bevorzugt gleich mit Wasser auf die gewünschte Badkonzentration verdünnt. Die Badkonzentration liegt zwischen 0,8 und 5 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 1 und 3 Gew.-%, Komplex bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung.

Die Hülle wird bevorzugt auf der Außenseite beschichtet, d.h. auf der Seite, die vom Füllgut abgewandt ist. Die Beschichtung geschieht dadurch, daß die schlauchförmige Hülle im koagulierten oder regenerierten, aber noch nicht getrockneten Gelzustand, durch ein Bad vorstehend genannter Art geführt wird.

- Die schlauchförmige Hülle aus Cellulose (Cellulosehydrat, regenerierter Cellulose, Cellglas) wird nach bekannten Verfahren hergestellt. Sie kann nach dem Kupferammoniumverfahren, durch Deacetylieren von Celluloseacetat oder durch Denitrieren von Cellulosenitrat
- erhalten werden, bevorzugt wird sie nach dem Viskoseverfahren hergestellt. In bevorzugter Ausführungsform werden die Hüllen durch Papier- oder Fasereinlagen verstärkt.
- Die Auftragsmenge der Beschichtungsmassen auf die erfindungsgemäße schlauchförmige Cellulosehydrathülle liegt zwischen 70 und 300 mg Beschichtungsmasse/m² Hüllenmaterial, bevorzugt zwischen 80 und 200 mg/m².
- 30 Die schlauchförmigen Cellulosehydrathüllen werden gemäß dem jeweiligen Anwendungszweck zusätzlich veredelt, z.B.

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 2' -

können sie zur Verbesserung ihrer Wasserundurchlässigkeit mit einer Innenbeschichtung aus Polyvinylidenchlorid versehen sein. Sie werden nach dem Trocknen und ggf. Wiederbefeuchten zu Wursthüllenabschnitten abgebunden oder zu auf automatischen Wurstabfüllvorrichtungen verwendbaren Raupen gerafft.

Die Vorteile der erfindungsgemäßen Nahrungsmittelhüllen liegen vor allen Dingen darin, daß die Schimmelresistenz der beschichteten Wursthüllen auch nach dem Kochvorgang noch in zufriedenstellendem Ausmaß gewährleistet ist. Die Beschichtungsmassen sind fernerhin auch für andere Nahrungsmittelpackungen auf Cellulosebasis, beispielsweise Papier und Karton, anwendbar. Lebensmittelrechtliche Probleme treten dabei nicht auf, da die fungiciden Säuren nur allmählich in ganz geringen Spuren freigesetzt werden, welche jedoch so ausreichend sind, um die Schimmelkeime abzutöten.

Die Beispiele sollen weiterhin die Vorteile der Erfindung verdeutlichen. Die Feuchtigkeitsgehalte der Schlauch-hüllen wurden nach drei Methoden bestimmt, welche bei gleichzeitiger Anwendung zu übereinstimmenden Ergebnissen führten.

25

- a) Titration nach Karl Fischer,
- b) mit einem Feuchtigkeitsmeßgerät "Aqua-Boy" ZP II der Firma Mundinger GmbH,

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 8 -

c) durch gravimetrische Bestimmung nach Trocknung 3 Stunden bei 150 °C.

Die Menge des Kunststoffüberzuges wurde nach Ablösen des 5 Überzuges nach der Differenzmethode gravimetrisch bestimmt.

Die in den Beispielen angewendeten Lagerbedingungen sind:

10

- Temperatur 12 bis 14°C
- rel. Luftfeuchtigkeit 70-85 %.

Die Lagerdauer beträgt mehrere Monate.

15 Gegen folgende Schimmelpilze wird Resistenz erzielt:

Altervaria, Aspergillus-Arten, Mucor, Penicillium und xerophile Arten.

20

30

Beispiel 1:

Ein Cellulosehydratschlauch vom Kaliber 60 mm mit einer Faserpapiereinlage wird im Gelzustand vor dem

- 25 Trocknereinlauf durch eine Lösung folgender Zusammensetzung gefahren:
 - 2 Gew.-% eines Polymeren aus Ethylendiamin, Diethylentriamin, Adipinsäure und Epichlorhydrin (eingetragenes Warenzeichen Resamin HW 601/ Casella),

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 10 -

1 Gew.-% Kaliumsorbat und
10 Gew.-% Glycerin.

Ins Schlauchinnere wird eine übliche Verankerungslösung
eingefüllt, welche zur Haftvermittlung der Innenbeschichtung an dem Cellulosehydratmaterial dient. Der
Schlauch wird dann in aufgeblasenem Zustand getrocknet
und anschließend mit einer PolyvinylidenchloridDispersion innenbeschichtet. In die einseitig abgebundene
Wursthülle wird Leberwurstbrät gefüllt, wie üblich
gekocht und gekühlt. Die Würste werden danach mit Schimmelsporen von Penicillium Nalgiovensis beimpft und in
einen Polyethylenbeutel mit etwas Lake eingeschweißt.
Nach beliebig langer Lagerdauer ist bei diesen Würsten
kein Schimmelwachstum festzustellen.

Beispiel 2:

Ein außenviskosierter Cellulosehydratfaserschlauch vom 20 Kaliber 58 mm wird im Gel-Zustand vor dem Trocknereingang durch eine Lösung folgender Zusammensetzung gefahren:

- 2,4 Gew.-% eines Polymeren aus Ethylendiamin, Diethylentriamin, Adipinsäure und Epichlorhydrin
 (eingetragenes Warenzeichen Resamin HW
 601/Casella),
- 0,5 Gew.-% Kaliumsorbat und
- 10 Gew.-% Glycerin.

In das Schlauchinnere wird eine übliche Imprägnierlösung 30 eingefüllt, welche die Haftung und die einwandfreie Ablösbarkeit von Hülle und Wurstmasse garantiert. Der

Best Available Copy

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- M -

Schlauch wird dann in aufgeblasenem Zustand getrocknet, mit Wasser auf 10 % angefeuchtet und einseitig zu Wursthüllen abgebunden. In diese Hüllen wird Dauerwurstbrät gefüllt. Die Würste werden nach Beimpfung mit Penicillium Nalgiovensis in Polyethylenbeutel verpackt v ' gelagert. Nach mehrwöchiger Lagerzeit war bei diesen Würsten kein Schimmelwachstum festzustellen.

Beispiel 3:

10

30

Ein Cellulosehydratschlauch vom Kaliber 60 mm mit einer Faserpapiereinlage wird im Gelzustand vor dem Trocknereingang durch eine Lösung folgender Zusammensetzung gefahren:

- 2,5 Gew.-% eines Polymeren aus Ethylendiamin, Diethy-15 lentriamin, Adipinsäure und Epichlorhydrin (eingetragenes Warenzeichen Resamin HW 601/Casella),
- 1,5 Gew.-% Natriumparahydroxybenzoat und 20 10 Gew.-% Glycerin.

Ins Schlauchinnere wird eine übliche Verankerungslösung, welche zur Haftvermittlung der Innenbeschichtung an dem Cellulosehydratmaterial dient, eingefüllt. Der Schlauch wird in aufgeblasenem Zustand getrocknet und danach mit 25 Polyvinylidenchlorid-Dispersion innenbeschichtet. In die einseitig abgebundenen Wursthüllen wird dann Brühwurstbrät gefüllt. Die fertigen Würste werden mit Schimmelsporen von Penicillium Nalgiovensis beimpft, in Polyethylenbeutel eingeschweißt und gelagert. Nach mehrwöchiger Lagerdauer wurde kein Schimmelwachstum festgestellt.